

**Partial Translation of JP04-268305 (Ref. 1)**

Title of the invention: PRODUCTION OF AQUEOUS SELF-DISPERSIBLE VINYL RESIN

Publication No.: JP04-268305

Publication Date: September 24, 1992

Filing No.: JP03-29945

Filing Date: February 25, 1991

Applicant: KAO CORP.

Claim 1

A method of preparing an aqueous self-dispersible vinyl resin comprising:

if needed, adding a neutralizing agent to a solution in a hydrophilic organic solvent of a copolymer, which is obtained by copolymerizing a monomer mixture comprising:

0.5-80 wt% of a polymerizable unsaturated monomer having a cation-generating group, and

0.5-80 wt% of a polymerizable unsaturated monomer having an anion-generating group,

provided that the total amount of both monomers is 1.5-90 wt%; then

adding water to the solution; and

evaporating all or a part of the hydrophilic organic solvent to inverse its phase into a water phase.

EXAMPLE 1

500 parts by weight of isopropanol, 314 parts by weight of ethyl acrylate, 85 parts by weight of ethyl methacrylate, 65 parts by weight of dimethylaminoethyl methacrylate, and 86 parts by weight of methacrylic acid were added to a reactor with a stirrer, reflux condenser, dropping funnel, thermometer and nitrogen-introducing line. After the mixture

was filled with a nitrogen gas, the mixture was polymerized at 80 °C for 7 hours by using 0.5 parts by weight of 2,2'-azobisisobutyronitrile as an initiator to obtain a uniform copolymer. 250 parts by weight of methylethylketone was then added to the copolymer, and 150.7 parts by weight of 1N sodium hydroxide was added to the copolymer to neutralize the copolymer. After 2500 parts by weight of an ion-exchanged water was added to the neutralized copolymer, the isopropanol was evaporated preferably at not greater than 50 °C under reduced pressure to obtain an aqueous self-dispersible vinyl resin.

#### ABSTRACT

**PURPOSE:** To obtain a resin which is homogeneous and stable and can provide a film having high mechanical strengths by adding water to a solution of a specified copolymer in a hydrophilic organic solvent after optionally neutralizing the solution and evaporating all or a part of the solvent to inverse its phase into a water phase.

**CONSTITUTION:** A homogeneous and stable aqueous self-dispersible vinyl resin which can give a film having high mechanical strengths can be obtained by adding water to a solution in a hydrophilic organic solvent of a copolymer prepared by copolymerizing a monomer mixture comprising 0.5-8.0wt.% of a cation-generating polymerizable unsaturated monomer and 0.5-8.0wt.% of an anion-generating polymerizable unsaturated monomer (the total amount thereof being 1.5-90wt.%) after optionally adding a neutralizing agent thereto and evaporating all or a part of the hydrophilic organic solvent to inverse its phase into a water phase.

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-268305

(43)公開日 平成4年(1992)9月24日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|----|--------|
| C 0 8 F 6/10             | MFK  | 8016-4J |    |        |
| 2/06                     | MAV  | 7442-4J |    |        |
| C 0 8 J 3/07             | CEY  | 7918-4F |    |        |
| // C 0 8 L 33:14         |      |         |    |        |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

|          |                 |         |                                              |
|----------|-----------------|---------|----------------------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願平3-29945      | (71)出願人 | 000000918<br>花王株式会社<br>東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 |
| (22)出願日  | 平成3年(1991)2月25日 | (72)発明者 | 渡部 和代<br>和歌山市砂山南1-3-9 レディースマ<br>ンション砂山南310号  |
|          |                 | (72)発明者 | 佐々木 靖<br>和歌山市西浜1450 花王水軒社宅312号               |
|          |                 | (72)発明者 | 中村 浩一<br>和歌山市園部1030の15                       |
|          |                 | (74)代理人 | 弁理士 古谷 馨 (外3名)                               |

(54)【発明の名称】 自己分散型水性ビニル樹脂の製造方法

## (57)【要約】

【構成】 カチオン生成基を有する重合性不飽和単量体とアニオン生成基を有する重合性不飽和単量体をそれぞれ0.5~80重量%、かつ合計で1.5~90重量%含有する単量体混合物を共重合させてなる共重合体の親水性有機溶剤溶液に、必要に応じて中和剤を加え、続いて水を加えた後、親水性有機溶剤の一部又は全部を溜去し、水系に転相して自己分散型水性ビニル樹脂を得る。

【効果】 皮膜の機械的強度が高く、均一で安定な自己分散型水性ビニル樹脂が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン生成基を有する重合性不飽和単量体とアニオン生成基を有する重合性不飽和単量体をそれぞれ0.5~80重量%、かつ合計で1.5~90重量%含有する単量体混合物を共重合させてなる共重合体の親水性有機溶剤溶液に、必要に応じて中和剤を加え、続いて水を加えた後、親水性有機溶剤の一部又は全部を溜去し、水系に転相することを特徴とする自己分散型水性ビニル樹脂の製造方法。

【請求項2】 カチオン生成基を有する重合性不飽和単量体とアニオン生成基を有する重合性不飽和単量体をそれぞれ0.5~80重量%、かつ合計で1.5~90重量%含有する単量体混合物を、アルコール系、ケトン系、エーテル系から選ばれる親水性有機溶剤中で溶液重合させ、必要に応じて中和剤を加え、続いて水を加えた後、該有機溶剤の一部又は全部を溜去し、水系に転相することを特徴とする自己分散型水性ビニル樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、転相乳化法を用いた自己分散型水性ビニル樹脂の製造方法に関するものであり、更に詳しくは溶液重合中の反応系のゲル化や、中和・転相後のポリマー微粒子の凝集や合一、溶解を回避して、塗膜強度の高い自己分散型水性ビニル樹脂を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、高分子工業の分野では、省資源と公害防止の観点から、従来多用された溶剤型の樹脂に代わり水系樹脂が重視されて来ており、特に水分散型樹脂は、高分子量体を利用し得る系として特徴を有するものである。

【0003】水分散型樹脂は従来大部分が乳化重合によって製造されており、ポリマー粒子の分散安定化のために数%の乳化剤が使用されているが、そのため皮膜の耐水性、耐食性、密着性、機械的強度等が劣るという欠点がある。

【0004】この欠点を克服する方法として、乳化剤を含まない水分散型樹脂の合成方法に関する開発研究が増加している。例えば山崎らの「合成ポリマーラテックスの新展開と問題点」(化学工業資料(東工試ニュース) vol.13(4),P3(1978))には、ソープフリー乳化重合法について記述されているが、ソープフリー乳化重合法により得られた水性樹脂分散物は放置安定性と機械的安定性が著しく悪いといった問題点があり、実用的でない。

【0005】一方、イオン性基を有するポリマーを水中に分散させる方法もいくつか提案されており、例えば特開昭58-136647号公報には、酸性基を有する不飽和単量体2~20重量%とこれと共重合可能な他の不飽和単量体98~80重量%とからなる重量平均分子量 $10^4 \sim 10^6$ の共重合体を合成した後、未反応物もしくは未反応物と媒体

とを除去して実質的に未反応物及び媒体を含めぬ固形物を調製し、これにアルカリ水溶液を加えて中和処理し、その後更に攪拌しながら水を徐々に滴下することにより半透明な分散体を得る方法が開示されているが、この種の方法は、均一な粒径分布を得ることが困難であるばかりでなく、粗大粒子が沈降する等、分散物の安定性に問題がある。

【0006】更に特開昭63-280702号公報には、塩生成基を有する重合可能な二重結合を有する単量体0.5~15.0重量%と、それと共重合し得る重合可能な二重結合を有する単量体99.5~85.0重量%とを、アルコール系及び/又はケトン系溶剤中で溶液重合を行い、均質な共重合体を得、次にこの共重合体に、必要に応じて中和剤を加え塩生成基をイオン化し、続いて水を加えた後、溶媒を溜去し水系に転相することを特徴とする安定な自己分散型水性ビニル樹脂の製造法が開示されている。この方法で得られた自己分散型水性ビニル樹脂は、粒子径が極めて小さく、又、均一であるため、ソープフリーの乳化重合等によって得られる水分散型樹脂に比べ、放置安定性や機械的安定性の点では優れているが、皮膜の機械的強度が低いという問題がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、皮膜の機械的強度が高く、均一で安定な自己分散型水性ビニル樹脂の製造方法を見出し本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明は、カチオン生成基を有する重合性不飽和単量体とアニオン生成基を有する重合性不飽和単量体をそれぞれ0.5~80重量%、かつ合計で1.5~90重量%含有する単量体混合物を共重合させてなる共重合体の親水性有機溶剤溶液に、必要に応じて中和剤を加え、続いて水を加えた後、親水性有機溶剤の一部又は全部を溜去し、水系に転相することを特徴とする自己分散型水性ビニル樹脂の製造方法を提供するものである。

【0009】以下に具体的な単量体名を例として挙げるが、もちろん本発明はこれらに限られるわけではない。本発明に用いられるカチオン生成基を有する重合性不飽和単量体としては、3級アミン構造を有するモノマー、4級アンモニウム基含有モノマー等がある。具体的には、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジンの如きモノビニルピリジン類；N,N-ジメチルアミノスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレンの如きジアルキルアミノ基を有するスチレン類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリ

レート of the like アクリル酸又はメタクリル酸のジアルキルアミノ基を有するエステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル of the like ジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N',N'-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミド of the like ジアルキルアミノ基を有するアクリルアミド又はメタクリルアミド類、あるいはこれらをハロゲン化アルキル（アルキル基の炭素数1から18、ハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素）、ハロゲン化ベンジル、例えば塩化ベンジル又は臭化ベンジル、アルキル又はアリールスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸又はトルエンスルホン酸のアルキルエステル（アルキル基の炭素数1から18）、及び硫酸ジアルキル（アルキル基の炭素数1から4） of the like 公知の4級化剤で4級化したもの等が挙げられる。

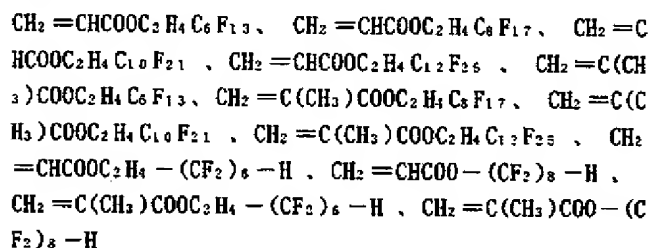
【0010】本発明に用いられるアニオン生成基を有する重合性不飽和単量体としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸系モノマー等がある。具体的には、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等、又はそれらの無水物が挙げられる。

【0011】不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリル酸エステル、ビス（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル等及びそれらの塩がある。又、その他、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩がある。

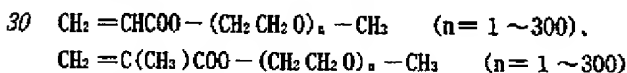
【0012】不飽和リン酸系モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタアクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-（メタ）アクリロキシエチルホスフェート等がある。

【0013】本発明に用いられる単量体混合物は、カチオン生成基を有する重合性不飽和単量体及びアニオン生成基を有する重合性不飽和単量体の他にこれら単量体と共重合し得る重合性不飽和単量体を含有する。このような重合性不飽和単量体としては、アクリル酸メチル、ア

クリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル等のヒドロキシ基含有モノマー、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のN-置換（メタ）アクリル系モノマー、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー、又、次式



等で示されるフッ化アルキル基を結合した（メタ）アクリル酸エステル、又は、次式



等で示されるポリエチレンオキシサイド基を有した（メタ）アクリル酸エステル、並びにアクリロニトリルなどの1種又は2種以上から選択することができる。以上の単量体混合物を共重合する方法は、従来公知の方法、例えば、塊状重合、溶液重合等を適宜用いることができる。

【0014】共重合体の親水性有機溶剤溶液は、(i) 種々の方法により得られた共重合体を単離した後、該溶剤に溶解する方法、(ii) 疎水性有機溶剤中で溶液重合した後、共重合体を取り出して又は取り出さずに親水性有機溶剤に置換する方法、(iii) 親水性有機溶剤中で溶液重合を行う方法等により得ることができる。製造工程が簡単なことから、上記(iii)の方法が好ましい。

【0015】本発明において、用いることのできる親水性有機溶剤としては、アルコール系、ケトン系、エーテル系の各種溶剤を挙げることができる。アルコール系溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジア

セトンアルコール等が挙げられ、好ましくはイソプロパノールである。

【0016】又、ケトン系溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等が挙げられ、好ましくはメチルエチルケトンである。

【0017】又、エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

【0018】これらは1種又は2種以上を混合して用いられる。必要によっては、更に高沸点親水性有機溶剤を併用しても良い。

【0019】高沸点親水性有機溶剤としては、フェノキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、3-メチル-3-ブトキシブタノール等がある。

【0020】重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤が用いられる。例えば、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシドに代表されるヒドロ過酸化物類、過酸化ジ $t$ -ブチルに代表される過酸化ジアルキル類、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイルに代表される過酸化ジアシル類、過酢酸 $t$ -ブチルに代表される過酸エステル類、メチルエチルケトンペルオキシドに代表されるケトンペルオキシド類、及び2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等に代表されるアゾ系重合開始剤が挙げられる。

【0021】本発明に用いられる単量体混合物中のカチオン生成基を有する重合性不飽和単量体及びアニオン生成基を有する重合性不飽和単量体の含有量はそれぞれ0.5~80重量%であり、両者の和、即ち、すべての塩生成基を有する重合性不飽和単量体の含有量は1.5~90重量%、好ましくは10~90重量%である。すべての塩生成基を有する重合性不飽和単量体の含有量が1.5重量%未満では安定な自己分散型水性樹脂が得られず、90重量%を  
40 越えると溶液重合時の安定性が悪くなる傾向がある。また、カチオン生成基を有する重合性不飽和単量体及びアニオン生成基を有する重合性不飽和単量体のうち少ない方の単量体が0.5~40重量%、多い方の単量体が1.0~80重量%となる組み合わせが好ましく、より好ましくは少ない方の単量体が2~30重量%、多い方の単量体が8~60重量%である。少ない方の単量体が40重量%を越えると溶液重合時の安定性が得られない。

【0022】本発明で得られる自己分散型水性ビニル樹脂の数平均分子量は10,000~500,000の範囲が好適であ  
50

る。10,000未満では塗膜の物性が劣り、500,000を越えると高粘度となり、重合及び転相工程等で支障をきたし、安定な自己分散型水性樹脂が得られない。

【0023】以上に述べた共重合体の親水性有機溶剤溶液を、次の工程で水系に転相する。その方法としては、先ず必要に応じ、中和剤を加え、続いて水を加えた後、親水性有機溶剤の一部又は全部を溜去することにより行  
10 われる。ここで用いられる中和剤としては、塩生成基の種類に応じてそれぞれ公知の酸、塩基を用いればよい。

酸としては、例えば塩酸、硫酸等の無機酸；酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸等の有機酸が挙げられる。また塩基としては例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類、アンモニア、水酸化ナトリウム等が挙げられる。中和度に特に制限はないが、得られた水性ビニル樹脂のpHが中性付近になるように中和するのが望ましい。

【0024】本発明により均一で安定な自己分散型水性樹脂を得る方法として好ましい方法は下記のような方法である。即ち、攪拌機、還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管のついた反応器を準備し、カチオン生成基を有する重合性不飽和単量体とアニオン生成基を有する重合性不飽和単量体をそれぞれ0.5~80重量%、かつ合計で1.5~90重量%含有する単量体混合物、ラジカル開始剤を全モノマーに対し0.05~0.5重量%及び必要によつては連鎖移動剤を用い、アルコール系、ケトン系、エーテル系から選ばれる親水性有機溶剤の一種又は二種以上を用い窒素ガス気流中で50℃~溶剤還流下で溶液重合を行い、次にこの共重合体に、必要に応じて中和剤を加え塩生成基をイオン化し（既にイオン化されている場合は不要）、続いて水を加えた後、上記親水性有機溶剤の一部又は全部を溜去し水系に転相することにより得られる。  
20 30

【0025】本発明で得られる、均一で安定な自己分散型水性ビニル樹脂の粒子径は、特に規定されないが、好ましくは1nm~800nmであり、更に好ましくは1nm~300nmであり、透過光で、ほぼ完全な透明から乳白色を呈する。

【0026】本発明により得られる自己分散型水性ビニル樹脂は、モノマーの組成を選ぶことにより、中和剤の添加量を自由に变化させることができるため、樹脂分散液の液性の調節が容易である。

【0027】

【発明の効果】本発明により得られる自己分散型水性ビニル樹脂は、分子内及び/又は分子間にイオン結合を形成するため、従来の自己分散型水性ビニル樹脂に比べて皮膜の機械的強度が高く、多岐の応用分野への展開が可能である。

【0028】本発明で得られる自己分散型水性ビニル樹脂は、織物、不織物、紙、木材、皮革、ゴム、プラスチック、金属、ガラス、コンクリート、石膏、窯業系サイ

ジング剤、A L C板等に含浸させるか、あるいはこれらの表面に塗布することにより、表面コーティング、接着、風合い改良等の性質向上の効果を得ることができる。他、陰極線管用フィルミング液、バーコードラベル（P O Sラベル）用コーティング剤、土木建築関係、インキ、塗料、化粧品関係（例えばパック、ネイルエナメル、マスカラ等、造膜性を必要とするもの）等、粉末エマルジョン並びにゴムラテックスや樹脂エマルジョンが一般に応用されている分野で有利に利用することができる。又、構造的に見て高分子活性剤でもあるので、バインダーとしての用途の他、一般の界面活性剤として広範な用途を有する。例えば乳化重合用保護コロイド、石炭及び炭酸カルシウム等の分散剤、凝集剤、粘着剤、表面改質剤等の用途がある。

#### 【0029】

【実施例】次に実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されないことは勿論である。

#### 【0030】実施例1

攪拌機、還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素導入管のついた反応器に、イソプロパノール 500重量部、アクリル酸エチル 314重量部、メタクリル酸エチル85重量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート65重量部、メタクリル酸86重量部を仕込み、窒素ガス置換後2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5重量部を反応開始剤とし、80℃±2で7時間重合し、均質な共重合体を得た。次にこの共重合体にメチルエチルケトン 250重量部を加えて希釈した後、1規定濃度の水酸化ナトリウム150.7重量部を加えて中和した。続いてイオン交換水2500重量部を加えた後、減圧下、好ましくは50℃以下でイソプロパノールを溜去し、自己分散型水性ビニル樹脂を得た。\*

#### \*【0031】実施例2, 3

実施例1と同様に、メチルエチルケトン 500重量部、及び表1に示した各種モノマーを仕込み、窒素ガス置換後2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5重量部を反応開始剤とし、80℃±2で7時間重合し、均質な共重合体を得た。次にこの共重合体にメチルエチルケトン 250重量部を加えて希釈した後、表1に示した中和剤を加えて中和し、続いてイオン交換水2500重量部を加えた後、実施例1と同様の処方で自己分散型水性ビニル樹脂を得た。

#### 10 【0032】実施例4, 5

実施例1と同様に、イソプロパノール 500重量部、及び表1に示した各種モノマーを仕込み、窒素ガス置換後2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5重量部を反応開始剤とし、80℃±2で7時間重合し、均質な共重合体を得た。次にこの共重合体にイソプロパノール 250重量部を加えて希釈した後、表1に示した中和剤を加えて中和し、続いてイオン交換水2500重量部を加えた後、実施例1と同様の処方で自己分散型水性ビニル樹脂を得た。

#### 【0033】実施例6, 7

20 実施例1と同様に、メチルイソブチルケトン 450重量部、テトラヒドロフラン50重量部、及び表1に示した各種モノマーを仕込み、窒素ガス置換後2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5重量部を反応開始剤とし、80℃±2で7時間重合し、均質な共重合体を得た。次にこの共重合体にメチルイソブチルケトン 250重量部を加えて希釈した後、表1に示した中和剤を加えて中和し、続いてイオン交換水2500重量部を加えた後、実施例1と同様の処方で自己分散型水性ビニル樹脂を得た。

#### 【0034】

#### 30 【表1】

|      | モノマー組成     |           |        |     | 中和剤          |
|------|------------|-----------|--------|-----|--------------|
|      | 仕込み比 (重量部) |           |        |     |              |
| 実施例2 | EA         | EMA       | DMAEMA | MMA | 塩酸           |
|      | 200        | 177       | 104    | 19  |              |
| 実施例3 | LMA        | —         | DMAEMA | MMA | 塩酸           |
|      | 174        | —         | 263    | 64  |              |
| 実施例4 | n-BA       | n-BMA     | DMAEMA | AA  | コハク酸         |
|      | 195        | 189       | 27     | 89  |              |
| 実施例5 | 2-EMA      | —         | DEEMA  | SA  | 水酸化<br>カリウム  |
|      | 222        | —         | 106    | 172 |              |
| 実施例6 | i-BA       | NK M-230G | DMAEMA | MMA | 塩酸           |
|      | 333        | 39        | 98     | 31  |              |
| 実施例7 | PMA        | n-BMA     | DMAEMA | MMA | トリエチル<br>アミン |
|      | 242        | 150       | 31     | 77  |              |

【0035】表1で用いた単量体の略号については、各 50 々に対応する化合物名又は化学式を表2に示す。

【0036】

【表2】

|           | 略号        | 化合物名または化学式                                                                                       |
|-----------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| カチオン性モノマー | DMAEMA    | メタクリル酸ジメチルアミノエチル                                                                                 |
|           | DEAEMA    | メタクリル酸ジエチルアミノエチル                                                                                 |
|           | DMAFMA    | N-(3-ジメチルアミノプロピル) アクリルアミド                                                                        |
|           | DMAFMA    | N-(3-ジメチルアミノプロピル) メタクリルアミド                                                                       |
| アニオン性モノマー | MAA       | メタクリル酸                                                                                           |
|           | AA        | アクリル酸                                                                                            |
|           | SA        | 2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸                                                                              |
| 他のモノマー    | EA        | アクリル酸エチル                                                                                         |
|           | EMA       | メタクリル酸エチル                                                                                        |
|           | LMA       | メタクリル酸ラウリル (メタクリル酸n-ドデシル)                                                                        |
|           | n-EA      | アクリル酸n-ブチル                                                                                       |
|           | n-EMA     | メタクリル酸n-ブチル                                                                                      |
|           | 2-EEMA    | メタクリル酸2-エチルヘキシル                                                                                  |
|           | i-EA      | アクリル酸i-ブチル                                                                                       |
|           | HE H-2306 | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2.5}-\text{CH}_3$ |
|           | FMA       | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_5$           |

## 【0037】比較例

実施例1と同様にメチルエチルケトン 500重量部、アクリル酸エチル 332重量部、メタクリル酸メチル 131重量部、アクリル酸37重量部を仕込み、窒素ガス置換後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5重量部を反応開始剤とし、80℃±2で7時間重合し、均質な共重合体を得た。次にこの共重合体にメチルエチルケトン 250重量部を加えて希釈した後、1規定濃度の水酸化ナトリウム280.4重量部を加えて中和した。続いてイオン交換水2300重量部を加えた後、実施例1と同様の処方で自己分散型水性ビニル樹脂を得た。

【0038】実施例1～7及び比較例で得た自己分散型\*

\*水性ビニル樹脂について、下記に示す方法により皮膜の機械的強度を評価した。

【0039】＜皮膜の機械的強度の評価方法＞離型紙上に自己分散型水性樹脂を塗布した後、室温で約8時間乾燥させて得た膜厚0.05±0.01μmのフィルムについて、オリエンテック（株）製の高性能万能型材料試験機（TESILON UCT-100）を用い、引張強度及びヤング率を測定した。

【0040】＜評価結果＞測定結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

|      | 皮 膜 の 機 械 的 強 度            |                            |
|------|----------------------------|----------------------------|
|      | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) | ヤング率 (kg/cm <sup>2</sup> ) |
| 実施例1 | 180                        | 6,300                      |
| 実施例2 | 130                        | 4,900                      |
| 実施例3 | 150                        | 3,700                      |
| 実施例4 | 130                        | 5,000                      |
| 実施例5 | 160                        | 9,700                      |
| 実施例6 | 110                        | 1,800                      |
| 実施例7 | 120                        | 4,000                      |
| 比較例  | 50                         | 1,000                      |

【0042】表3から明らかなように、比較例に用いた樹脂組成物では引張強度50kg/cm<sup>2</sup>、ヤング率1,000 kg/cm<sup>2</sup>の機械的強度の弱い皮膜しか得られなかったのに

対して、実施例1～7に挙げた樹脂組成物では、引張強度が110kg/cm<sup>2</sup>以上、ヤング率が1,800～9,700 kg/cm<sup>2</sup>の機械的強度の強い皮膜が得られた。



## 【手続補正書】

【提出日】平成3年12月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】＜皮膜の機械的強度の評価方法＞離型紙上に自己分散型水性樹脂を塗布した後、室温で約8時間乾燥させて得た膜厚 $0.05 \pm 0.01$  mmのフィルムについて、オリエンテック（株）製の高性能万能型材料試験機（TENSILON UCT-100）を用い、引張強度及びヤング率を測定した。